

*Fernandes, S.* Accelerated fermentation of high-gravity worts and its effect on yeast performance [Text] / *S. Fernandes, N. Machuca, M.G. Gonzalez* // American society of brewing chemists. – 1985. – Vol. 43. – No. 2. – P. 109– 113. **3.** *Стюарт, Г.* Высокоплотное пивоварение [Текст] / *Г. Стюарт* // Спутник пивовара. – 2000. – Весна. – С. 27– 35. **4.** *Нарцисс, Л.* Вкус пива и технологические факторы [Текст] / *Л. Нарцисс* // Мир пива. – 1996. – №2. **5.** *Меледина, Т.В.* Роль штаммовых характеристик дрожжей в формировании вкуса и аромата пива [Текст] / *Т.В. Меледина* // Мир пива. – 1997. – №1. **6.** *Кудрявцева, С.В.* Выбор дрожжей для сбраживания суслу с повышенной массовой долей сухих веществ [Текст] / *С.В. Кудрявцева, Н.В. Голикова, В.С. Исаева и др.* // Ферментная и спиртовая промышленность. – 1985. – №3. – С. 23–26. **7.** Технохімічний контроль виробництва солоду, пива і безалкогольних напоїв [Текст] / За ред. *А. Є. Мелетьєва*. – Вінниця: Нова Книга, 2007. – 392 с. **8.** *Грачёва, И.М.* Исследование влияния аэрации на образование летучих кислот с использованием математической модели [Текст] / *И.М. Грачёва, Л.И. Нисма, В.В. Жирова* // Известия вузов. – 2007. – №4. **9.** ДСТУ 3888-99. Пиво. Загальні технічні умови.

*Поступила в редколлегию 15.02.2012*

## УДК 666.213

**О.В. САВВОВА**, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХП», Харків,  
**О.В. БАБІЧ**, асп., НТУ «ХП», Харків,  
**Г.М. ШАДРИНА**, асп., НТУ «ХП», Харків,  
**Д.Ю. ШЕМЕТ**, студ., НТУ «ХП», Харків

## ВПЛИВ ОКСИДУ ЦИНКУ НА ТКЛР КАЛЬЦІЙСИЛІКОФОСФАТНИХ СТЕКОЛ

В статті досліджено вплив оксиду цинку на ТКЛР стекол системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Визначено, що для забезпечення високих експлуатаційних характеристик біоактивних склокристалічних кальційсилікофосфатних матеріалів необхідною умовою є забезпечення ТКЛР вихідних стекол в межах  $50 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$ .

В статье исследовано влияние оксида цинка на ТКЛР стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Установлено, что для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик биоактивных стеклокристаллических кальцийсилікофосфатных материалов необходимым условием является значение ТКЛР исходных стекол в пределах  $50 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$ .

The influence of zinc oxide on TCLE of glasses in  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  was investigated. It was established that the TCLE of initial glasses of  $50 \cdot 10^{-7} \text{deg}^{-1}$  is a necessary condition of high performance characteristics of bioactive glass-ceramic calciumsilicophosphate materials.

**Вступ.** На сьогоднішній день широке застосування біоактивних кальційсилікофосфатних склокристалічних матеріалів у якості кісткових ендопротезів пояснюється їх високими експлуатаційними характеристиками. Завдяки поєднанню комплексу медико-біологічних, хімічних, механічних та технологічних властивостей та унікальної здатності зрощуватися з кістковою тканиною біосигнали відносяться до групи найбільш перспективних матеріалів, які застосовуються в ортопедичній та щелепно-лицьовій хірургії.

Важливим аспектом при одержанні склокристалічних матеріалів з необхідним комплексом властивостей є забезпечення відповідного термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР) вихідних стекол. За даними Саркісова П.Д. [1] значення ТКЛР для

біоситалів знаходиться в межах від  $80 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> до  $100 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> і визначаються значним вмістом кристалічним фаз з високим власним ТКЛР. Наприклад, кристалічні фази кристобаліту та гідроксіапатиту значно підвищують ТКЛР, так як мають значення відповідно  $271 \cdot 10^{-7}$  (температурний інтервал 20 – 600 °С) та  $138 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> [2, 3]. В цілому фосфатні стекла характеризуються більш високими показниками ТКЛР, аніж силікатні стекла.

Відомо, що іони лужноземельні металів сприяють збільшенню ступеня зв'язування структурної сітки скла і мають більш високу енергію А—О, ніж іони лужних металів, що призводить до зменшення ТКЛР скла [4]. Так, введення до складу стекол оксиду цинку сприяє підвищенню термічної та хімічної стійкості склокристалічних матеріалів та покриттів на їх основі. Відомий склад нетоксичної фритованої цинквміщуючої поливи з високою хімічною стійкістю та ТКЛР у межах  $(50,02 - 58,70) \cdot 10^{-7}$  1/град [5]. Необхідність зниження ТКЛР до  $(50 - 60) \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> для кальційсилікофосфатних стекол пояснюється його значним приростом ТКЛР в результаті їх термообробки при одержанні склокристалічних матеріалів зі значним вмістом фосфатів кальцію.

Метою даної роботи є дослідження впливу оксиду цинку на ТКЛР стекол на основі системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

**Методика експерименту.** Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах після випалу було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу на установці «ДРОН-3М». Структуру стекол вивчали з використання ГЧ-спектроскопії за методом осаджених плівок в інтервалі коливань  $4000 - 400$  см<sup>-1</sup> на Specord 80 М. Відносне подовження матеріалу при нагріванні  $\Delta t_{\text{н}} - t_{\text{к}}$  визначали на вертикальному кварцовому дилатометрі.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення  $\alpha \cdot 10^{-7}$ , (град<sup>-1</sup>) розраховують за формулою (1) для кожного температурного інтервалу  $t_{\text{н}} - t_{\text{к}}$ , де  $t_{\text{н}}$  – початкова температура зразку, °С або температура приміщення;  $t_{\text{к}}$  – кінцева температура зразку, °С при початковій довжині зразку  $l_{\text{н}}$  (мм), абсолютному подовженню його  $\Delta l_{t_{\text{н}} - t_{\text{к}}}$  (мм) та поправці до приладу  $K$ , (мкм<sup>-1</sup>):

$$\alpha_{t_{\text{н}} - t_{\text{к}}} = \frac{1000 \cdot \Delta l_{t_{\text{н}} - t_{\text{к}}} + K \cdot l_{\text{н}}}{1000 \cdot (t_{\text{к}} - t_{\text{н}}) \cdot l_{\text{н}}} \quad (1)$$

Відносне подовження матеріалу, яке виражене в відсотках, при тих же значеннях  $t_{\text{н}}$ ,  $t_{\text{к}}$ ,  $l_{\text{н}}$ ,  $\Delta l_{t_{\text{н}} - t_{\text{к}}}$  та  $K$  розраховують за формулою (2):

$$\Delta_{t_{\text{н}} - t_{\text{к}}} = \frac{1000 \cdot \Delta l_{t_{\text{н}} - t_{\text{к}}} + K \cdot l_{\text{н}}}{10 \cdot l_{\text{н}}} \quad (2)$$

**Експериментальні результати та їх обговорення.** Для встановлення області існування стекол як основи для синтезу склокристалічних матеріалів було обрано систему  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  з вмістом  $\text{SiO}_2$  від 45 до 55 мол. %;  $\text{P}_2\text{O}_5$  від 5 до 15 мол. %;  $\text{CaO}$  від 15 до 20 мол. %;  $\text{B}_2\text{O}_3$  від 2 до 5 мол. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  від 0 до 5 мол. %;  $\text{ZnO}$  від 5 до 8 мол. % (рис.1).

В дослідній системі було обмежено область та синтезовано 7 складів модельних стекол (ЦФ) та досліджено їх кристалізаційну здатність після варки. За характером наявності кристалічної фази дослідні стекла поділяються на заглушені та опалесцентні. Склокристалічні матеріали на основі модельних

стекол ЦФ було одержано шляхом їх термообробки при температурах від 800 до 880 °С протягом 0,5 години. Маркування матеріалів відповідає маркуванню стеклокерамічних матеріалів на основі яких вони були одержані. Матеріали ЦФ-5 та ЦФ-6 після термообробки не містили кристалічної фази гідроксіапатиту і тому не досліджувались у якості матеріалів для кісткового ендопротезування.

За даними рентенофазового аналізу дослідні склокристалічні матеріали на основі цинквміщуючих кальційсилікофосфатних стеклокерамічних матеріалів характеризуються різною кристалізаційною здатністю після термообробки (рис.2). Для склокристалічних матеріалів ЦФ-1, ЦФ-2, ЦФ-3 та ЦФ-4 спостерігається наявність гідроксіапатиту та карбонатапатиту, кристобаліту та кварцу в різній кількості. Так, найвищим вмістом гідроксіапатиту характеризується склокристалічний матеріал ЦФ-1 зі співвідношенням  $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 4$  в складі дослідного скла.

Зменшення співвідношення  $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$  до 1,5 та підвищення вмісту  $\text{ZnO}$  до 8 мол. % для ЦФ-2 та ЦФ-3 позначається на зниженні кристалізаційної здатності дослідних стеклокерамічних матеріалів з вмістом  $\text{SiO}_2$  50 та 47 мол.%. відповідно. Зниження вмісту  $\text{ZnO}$  до 5 мол. % при збереженні співвідношення  $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 1,5$  сприяє підвищенню кристалізаційної здатності склокристалічного матеріалу ЦФ-4 з виділенням гідроксіапатиту та карбонатапатиту. Для склокристалічних матеріалів ЦФ-1, ЦФ-2 та ЦФ-7, які характеризуються вмістом  $\text{SiO}_2$  50 мол.% спостерігається вміст кварцу та кристобаліту.

За даними дилатометричних досліджень встановлено, що всі дослідні цинквміщуючі кальційсилікофосфатні матеріали характеризуються низькими показниками ТКЛР в межах від  $68 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$  в температурному інтервалі 25 – 700 °С для скла ЦФ-1 та  $5,66 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$  в температурному інтервалі 25 – 700 °С для скла ЦФ-3 (табл.1). Загальне зниження ТКЛР для даної групи стеклокерамічних матеріалів пояснюється наявністю іонів цинку та бору в тетраедричному положенні в склоподібній фазі, що підтверджується

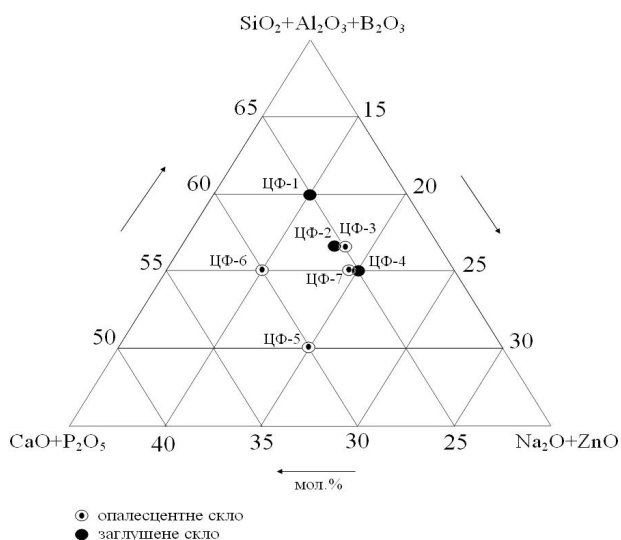


Рис. 1. Область існування стеклокерамічних матеріалів в системі  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$

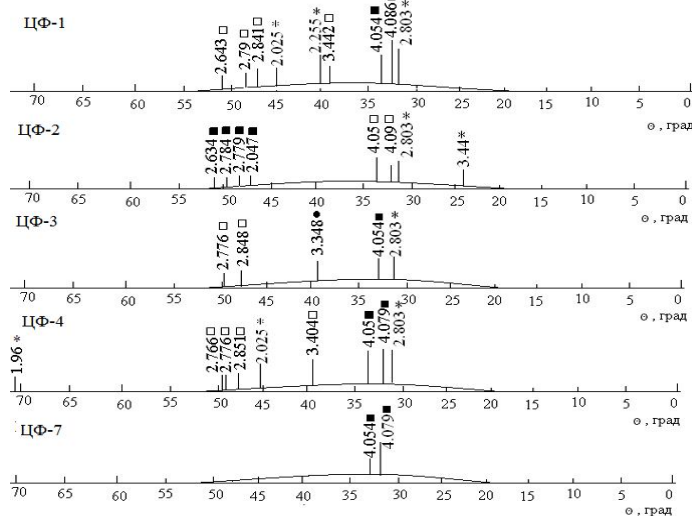


Рис. 2. Дифрактограми склокерамічних матеріалів на основі складів модельних стеклокерамічних матеріалів: ▲ – корунд; ● – кварц; ■ – кристобаліт; □ –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ ; \* –  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

даними ІЧ-спектроскопії. Для даних матеріалів незначний вміст фосфатів кальцію близько 30 % та кварцу і кристобаліту від 1 до 2 % практично не позначається на підвищенні ТКЛР. Найвищим ТКЛР характеризуються дослідні стекла ЦФ-1 та ЦФ-4, що пояснюється найвищим вмістом фосфатів кальцію серед дослідних матеріалів. Зниження кристалізаційної здатності та підвищення вмісту цинквміщуючої склоподібної фази позначається на зниженні ТКЛР для стекел ЦФ-2, ЦФ-3 та ЦФ-7. Ведення  $Al_2O_3$  до складу скломатеріалів ЦФ-1 та ЦФ-2 та ЦФ-7 у випадку високого вмісту  $SiO_2$  мало позначається на зміні ТКЛР. Для стекел низько кремнеземної області ЦФ-3 та ЦФ-4, навпаки, наявність  $Al_2O_3$  сприяє деякому зниженню ТКЛР, особливо для скла ЦФ-4 з вмістом  $Na_2O$  15 мол. %.

За кривими відносного подовження  $\Delta l/l$ , % дослідних стекел були визначені важливі характеристичні температури необхідні для режиму термообробки стекел: температура склування  $T_g$ , та дилатометрична температура розм'якшення  $T_{дил}$ , які знаходяться в межах відповідно 400 – 550 та 600 – 700°C (рис. 3).

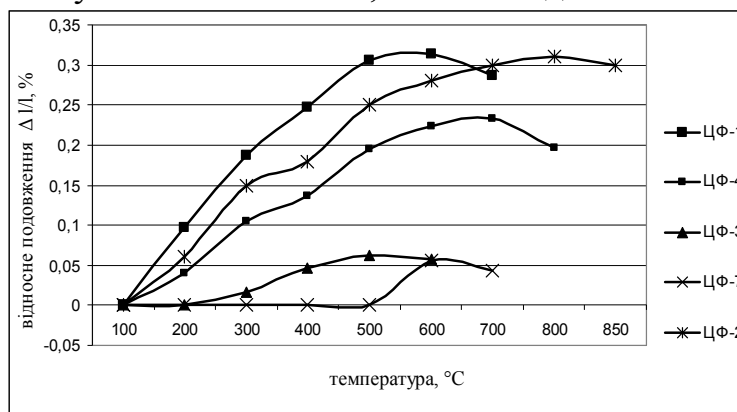


Рис.3. Значення відносного подовження для дослідних стекел

Таблиця. Значення ТКЛР, температура склування та температура розм'якшення дослідних стекел

Дослідні стекла ЦФ					
Температурний інтервал, $T_g$ , $T_{дил}$ , °C	1	2	3	4	7
	Значення ТКЛР ( $\alpha \cdot 10^{-7}$ ), град $^{-1}$				
25-200	55,59	34,3		23,89	
25-300	68	57,6	5,66	38,05	
25-400	65,9	46	12,57	36,54	
25-500	64,15	60,63	13	41,15	
25-600	54,38	54,3	9	38,96	9,66
25-700	42,53	53,3		34,5	6,56
25-800		53,2		25,42	
$T_g$	400	500	500	400	550
$T_{дил}$	600	800	700	700	600

**Висновки.** Отже, для дослідних стекел величина ТКЛР знаходиться в межах від 54,38 до 9,66  $\cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$  для стекел ЦФ-1 та ЦФ-7 відповідно і визначається вмістом оксиду цинку. Незначне підвищення значення ТКЛР для дослідного кальційсилікофосфатного цинквміщуючого скла ЦФ-1 з вмістом  $SiO_2$  50 мол.% та співвідношенням  $CaO / P_2O_5 = 4$  пов'язано з деяким підвищенням вмісту кристалічних фаз  $Ca_5(PO_4)_3OH$ ,  $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$ .

**Список літератури:** 1. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов / Саркисов П.Д. – М.:РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1997. – 218 с. 2. Стеклокристаллические покрытия по керамике: монография / [Лисачук

Г.В., Рыщенко М.И., Белостоцкая Л.А. и др.]; под ред. Г.В. Лисачука. – Х.: НТУ «ХПИ», 2008. – 480 с. 3. Шпак А.П. Апатиты / Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В. – К.: Академперіодика, 2002. – 414 с. 4. Яцишин Й.М. Технологія скла / Й.М. Яцишин. – Львів: Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, 2001. – Ч. 1.: Фізика і хімія скла. – 188 с. 5. А. с. 1175904 СССР, МКИ С 03 С 8/04. Глазурь / И.А. Левицкий, Р.Н. Милевская (СССР). – № 3739577/29-33; заявл. 08.05.84; опубл. 30.08.85, Бюл. № 32.

Поступила в редколлегию 01.03.2012

## УДК 628

**В. А. ЮРЧЕНКО**, докт.техн.наук, проф., ХНАДУ, Харьков,  
**А. Ю. БАХАРЕВА**, канд.техн.наук, ст.преп.,НТУ «ХПИ», Харьков,

### ОЦЕНКА ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО УЩЕРБА, ПРИЧИНЯЕМОГО ПРОМЫШЛЕННЫМИ ГАЗООБРАЗНЫМИ ВЫБРОСАМИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Розраховано еколого-економічний збиток, що спричиняють газоподібні викиди формальдегіду.  
**Ключові слова:** газоподібні викиди, формальдегід, концентрація, еколого-економічний збиток, біотехнологічний метод, потужність, нові технології.

Расчитан еколого-экономический ущерб, причиняемый газообразными выбросами формальдегида.

**Ключевые слова:** газообразные выбросы, формальдегид, концентрация, эколого-экономический ущерб, биотехнологический метод, мощность, новые технологии.

Ecological-economic losses from gasiform throw outs containing formaldehyde have been calculated.  
**Keywords:** gasiform throw outs, formaldehyde, concentration, ecological-economic losses, biotechnological method, power, new technologies.

Газообразные выбросы многих химических предприятий и производств, в том числе производящих и перерабатывающих формальдегидные смолы, производящих синтетические жирные кислоты и синтетические материалы, содержат формальдегид – вещество 2-го класса опасности, официально признанное канцерогеном – в экологически опасных концентрациях. Так, концентрация формальдегида в газообразных выбросах некоторых химических производств достигает  $50 \text{ мг/м}^3$  [1], что в 17000 раз превышает ПДК<sub>с.с.</sub> для населенных мест по формальдегиду (ПДК<sub>с.с.</sub>=0,003  $\text{мг/м}^3$ ).

Глубокие деструктивные изменения в природных экосистемах, вызванные негативным влиянием антропогенных факторов, неминуемо приводят к негативным экономическим последствиям – повышенным материальным, трудовым и денежным затратам, направленным на проведение мероприятий по восстановлению, стабилизации и улучшению экологических условий [2]. Актуальной задачей, направленной на защиту природы от влияния негативных антропогенных факторов, является разработка новых и усовершенствование существующих технологий, направленных на детоксикацию опасных загрязнителей воздуха. При этом разрабатываемые технологии должны быть достаточно недорогими и обязательно экологически чистыми.